

AUS DEM PHYSIOLOGISCHEN INSTITUT
DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ
Direktor: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. G. THEWS

EIN POLAROGRAPHISCHES ANALYSENVERFAHREN
MIT DER PLATINELEKTRODE
ZUR DURCHFÜHRUNG VON FORTLAUFENDEN,
QUANTITATIVEN SAUERSTOFFBESTIMMUNGEN
IN ATEMGASEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Helmut Guttzeit
aus Lengerich (Westfalen)

Mainz 1967

AUS DEM PHYSIOLOGISCHEN INSTITUT
DER JOHANNES GUTENBERG - UNIVERSITÄT MAINZ
Direktor: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. G. THEWS

EIN POLAROGRAPHISCHES ANALYSENVERFAHREN
MIT DER PLATINELEKTRODE
ZUR DURCHFÜHRUNG VON FORTLAUFENDEN,
QUANTITATIVEN SAUERSTOFFBESTIMMUNGEN
IN ATEMGASEN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät der
Johannes Gutenberg - Universität Mainz

vorgelegt von
Helmut Guttzeit
aus Lengerich (Westfalen)

Mainz 1967

Dekan:	Prof. Dr. Dr. G. THEWS
Referent:	Priv. -Doz. Dr. O. HARTH
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. G. THEWS



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung	5
B. Das polarographische Verfahren	8
I. Die quantitative Sauerstoffanalyse	8
II. Bisherige Meßanordnungen	10
C. Methodik	12
I. Vorbemerkungen und Konzeption der methodischen Entwicklung	12
II. Der P_{O_2} -Meßfühler	17
III. Membranherstellung	17
IV. Die Meßanordnung	20
V. Einstellen des P_{O_2} -Meßfühlers	22
VI. Technik der Eichung	24
D. Ergebnisse und Diskussion	28
I. Konstanz der Anzeige und Störfaktoren	28
II. Diskussion der Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten für den P_{O_2} -Meßfühler	33
E. Zusammenfassung	37
F. Literaturverzeichnis	38



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A. EINLEITUNG

Der Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in der Atemluft kommt bei der Beurteilung des Energieumsatzes, ferner im Rahmen der Ergonomie und schließlich in der Lungenfunktionsdiagnostik eine besondere Bedeutung zu. Zwei Meßprobleme treten hierbei auf: 1. die Bestimmung des Sauerstoffverbrauches und 2. die Verfolgung der Sauerstoffkonzentration während des einzelnen Atemzuges, wodurch u. a. die alveoläre Konzentration ermittelt werden kann.

Bei der Messung des Sauerstoffverbrauches hat sich in den letzten Jahren ein methodischer Wandel vollzogen: Die Anwendung des geschlossenen spirometrischen Systems ist immer mehr gegenüber der offenen Spirometrie zurückgetreten. Das Verfahren der geschlossenen Spirometrie hat nämlich einige Nachteile, die z. T. nur durch einen großen apparativen Aufwand, z. T. überhaupt nicht ausgeglichen werden können. Die Hauptnachteile bestehen darin, daß kurzzeitige Veränderungen der Sauerstoffaufnahme nicht erfaßt werden können und die Meßdauer insbesondere bei Belastungsuntersuchungen durch das Fassungsvermögen der Spirometerglocken begrenzt ist.

Im geschlossenen System ist die Volumenbestimmung zugleich Verbrauchsmessung. Im sog. halboffenen System wird die Luft aus der Umgebung eingeatmet und die Ausatemluft in einem Douglas-Sack gesammelt und später analysiert. Auch mit diesem Verfahren ist nur ein Mittelwert über eine bestimmte Zeit zu gewinnen. Die Versuchszeit kann jedoch durch Vergrößerung des Sackes leichter verlängert werden, als dieses im geschlossenen System möglich ist.

Schließlich kann der Gaswechsel auch im offenen System untersucht werden, wobei das Atemzeitvolumen und die O_2 -Konzentration fortlaufend registriert werden. Das offene System bietet den Vorteil, daß die Ausatemluft nicht mehr gesammelt zu werden braucht. Hierdurch kann die Atmung auf beliebig lange Zeiten ausgedehnt werden.

Einschränkende Faktoren für die universelle Anwendung der verschiedenartigen Methoden mit offenem System stellen das zeitliche Auflösungsvermögen der Methoden zur Bestimmung von Sauerstoffkonzentrationen und Atemzeitvolumen und die Größe der benötigten Meßapparatur dar.

Die Forderung nach kleinen Meßfühlern gilt insbesondere für arbeits- und sportphysiologische Untersuchungen. Kleine Meßfühler, die den Meßwert in eine elektrische Größe umwandeln, gestatten Untersuchungen unter normalen

Arbeitsbedingungen insbesondere dann, wenn der Meßfühler an ein telemetrisches System angeschlossen ist.

Im folgenden sollen die Meßverfahren zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff in Gasgemischen kurz erörtert werden.

Eine heute vornehmlich verwendete chemische Methode stellt das Verfahren nach SCHOLANDER (1947) dar. Die Bestimmung wird hier über die Volumenänderung einer Gasprobe in einer Reaktionskammer durchgeführt, die sich nach einer O_2 -Absorption in einer Absorptionsflüssigkeit für Sauerstoff einstellt. Die Analyse erfordert eine Probemenge von $0,5\text{ cm}^3$ und kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,015\text{ Vol.}\%$ in 6 - 8 min. durchgeführt werden.

Ein anderes Verfahren zur Atemgasanalyse benutzt die Eigenschaft der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Gasen (siehe DAYNES, 1933). Hierbei wird der temperaturabhängige elektrische Widerstand eines Heizdrahtes gemessen. Die Temperatur des Heizdrahtes ist eine Funktion des Druckes und der Zusammensetzung des umgebenden Gasgemisches. REIN (1937) verbesserte diese Methode durch Registrierung des Wärmeüberganges zwischen Heizdraht und strömendem Gas. Sein "Gaswechselschreiber" liefert Analysen mit einer Genauigkeit bis auf $0,01\text{ Vol.}\%$, ist jedoch schwierig zu handhaben. Das Gerät wurde zur fortlaufenden Registrierung verwendet.

REIN (1944) nutzte zur O_2 -Bestimmung die paramagnetische Eigenschaft des Sauerstoffmoleküls aus. Diese vermag Viskositätsänderungen in O_2 -haltigen Gasgemischen zu bewirken, die man als Druckänderung in einem Röhrensystem mit einem Differentialmanometer messen kann. Für die erforderliche Menge von 1 l Gas beträgt die Analysendauer 12 - 15 sec.

Ein Massenspektrometer für die Gasanalyse ist von NEUERT (1949) entwickelt worden. Das zu analysierende Gas wird ionisiert. Die Gasionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt, in einem magnetischen Feld in Abhängigkeit von ihrer Masse und Ladung abgelenkt und dann sortiert. HUNTER, STACY und HITCHCOCK (1949) haben diese Methode in die Physiologie und die klinische Medizin eingeführt. Die Weiterentwicklung des Massenspektrometers hat zu Einstellzeiten des Meßwertes bei sprunghafter Änderung der Gaskonzentration von 40 msec für 90 % des Meßwertes geführt (z. B. Respirations-Massenspektrometer "M3" von KRUPP). Die Massenspektrometer bieten den Vorteil, daß mehrere Gase synchron im gleichen Gerät gemessen und registriert werden.

HABER beschrieb 1907 ein Gasrefraktometer, welches ebenfalls zur Sauerstoffanalyse benutzt wurde (MÜLLER, 1926). Man nutzt bei diesem Verfahren das unterschiedliche Lichtbrechungsvermögen der Gase aus. An einem

Spalt erzeugte Interferenzerscheinungen werden beobachtet, und aus der Verschiebung von Streifenbildern wird auf den herrschenden Gasdruck geschlossen. Die Analysendauer für eine O_2 -Doppelanalyse beträgt nach MÜLLER (1926) 30 - 40 min.

Schließlich bliebe in dieser Aufzählung noch das polarographische Verfahren zu erwähnen. Diese elektrochemische Bestimmungsmethode ist apparativ besonders einfach. An ihre Möglichkeiten knüpfen wir an und versuchen die Anzeigegeschwindigkeit der polarographischen O_2 -Analyse so zu erhöhen, daß mit dieser Methode die Sauerstoffpartialdruckänderung während der Atmung messend zu verfolgen ist.

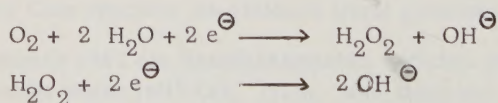
B. DAS POLAROGRAPHISCHE VERFAHREN

Die Polarographie (HEYROVSKY, 1922) ist eine elektrochemische Analysenmethode zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von gelösten Stoffen, die sich an einer polarisierten Quecksilbertropfelektrode oder auch Platinelektrode reduzieren oder oxydieren lassen. Zu diesen Stoffen gehört auch der Sauerstoff. Im folgenden Teil soll das Verfahren für die quantitative Sauerstoffanalyse an der polarisierten Platinelektrode behandelt werden.

I. DIE QUANTITATIVE SAUERSTOFFANALYSE

An eine Elektrolysenzelle (Abb. 1 a), bestehend aus einer 0,1 n KCl-Lösung (E), einer Anode aus Ag/AgCl (Ag) und einer Kathode aus Platin (Pt), wird eine von Null ausgehende, kontinuierlich ansteigende Klemmspannung angelegt. Die Klemmspannung wird, über ein Potentiometer (R_1) regulierbar, einer Batterie (B) entnommen. Der bei jeder Klemmspannung fließende elektrische Strom wird durch Messung des Spannungsabfalls (V) am Arbeitswiderstand (R_2) registriert.

Die Platinelektrode ist polarisierbar. Eine geringe elektrische Potentialdifferenz gegenüber ihrer Nachbarphase genügt, damit sich eine elektrische Doppelschicht, ein Elektrolytkondensator, an der Phasengrenze aufbaut. Ein solcher Elektrolytkondensator verhindert das Fließen eines Gleichstromes. Die Ag/AgCl-Elektrode dagegen ist unpolarisierbar. Die Phasengrenze an der Anode weist für Gleichstrom einen solchen Widerstand nicht auf, so daß Lösung und Anode fast das gleiche elektrische Potential besitzen. Die Klemmspannung zwischen den Elektroden fällt deshalb nahezu ausschließlich an der Doppelschicht ab. Ein Stromfluß durch die Doppelschicht vor der Platinoberfläche kann jedoch unter der hier herrschenden elektrischen Feldstärke erzwungen werden, wenn die ständige ansteigende Klemmspannung das Reduktionspotential des physikalisch gelösten Sauerstoffs erreicht. Den Sauerstoff nennt man bei diesem Vorgang Depolarisator. Im alkalischen und neutralen Milieu sollen dabei folgende Reaktionen ablaufen (siehe KOLTHOFF und LINGANGE, 1952, sowie TÖDT, 1958):



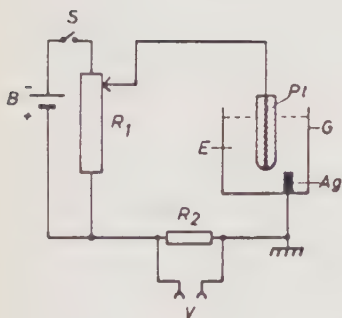


Abb. 1 a

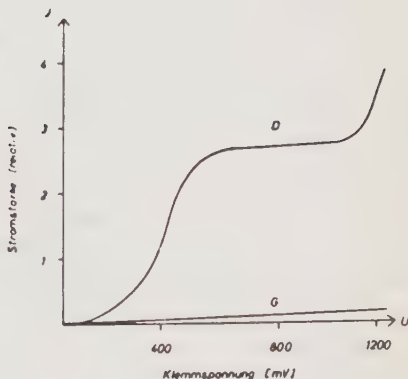


Abb. 1 b

Abb. 1 a Schaltbild einer polarographischen Meßanordnung zur Registrierung von Sauerstoffkonzentrationen in einer Elektrolytlösung.

An einer Elektrolysenzelle, bestehend aus einer KCl-Lösung E im Gefäß G, einer Anode aus Silber Ag und einer glasummantelten Kathode aus Platin Pt liegt ein Teil der Klemmspannung der Batterie B an. Diese wird durch das Potentiometer R_1 eingestellt. Die Messung des im Elektrodenstromkreis fließenden Stromes erfolgt mit einem Voltmeter, das den Spannungsabfall V am Arbeitswiderstand R_2 anzeigt.

Abb. 1 b Graphische Darstellung einer Stromstärken-Spannungskurve.

Die mit G bezeichnete Gerade kennzeichnet den sog. Grundstrom. Dieser kann fließen, wenn an der Elektrode kein Zersetzungsprozess stattfindet. Bei Anwesenheit eines Depolarisators kommt es zur Entstehung einer mit dem Diffusionsgrenzstrom D zusammenhängenden Stufe, die durch den die Elektrodenreaktion begrenzenden Diffusionsvorgang zustande kommt. Die Differenz zwischen D und G ist in einem Sauerstoffpolarogramm dem O_2 -Partialdruck in der Lösung proportional.

Für die Reduktion eines Moleküls Sauerstoff sind demnach vier Elektronen notwendig. Diese Elektrodenreaktion ist bei Verwendung von Spannungen bis etwa 1,2 V praktisch für den Sauerstoff spezifisch, da andere Stoffe in der Regel höhere Zersetzungsspannungen benötigen.

Die polarographische Kurve (Abb. 1 b), eine Stromstärken-Spannungs-Kurve, gibt den Zusammenhang zwischen der anliegenden Klemmspannung U und dem im Meßkreis fließenden elektrischen Strom I wieder. Die mit G bezeichnete Gerade kennzeichnet den sog. Grundstrom. Dieser fließt auch, wenn an der Elektrode kein Depolarisator (Sauerstoff) zersetzt wird. Bei Anwesenheit eines Depolarisators kommt es zur Entstehung einer mit dem Diffusionsgrenzstrom D zusammenhängenden Stufe. Die Differenz zwischen D und G ist im Bereich des Plateaus in einem Sauerstoffpolarogramm der O_2 -Konzentration in der Lösung proportional.

Die polarographische Kurve kann folgendermaßen interpretiert werden: Mit ansteigender Klemmspannung wächst die Stromstärke durch Zunahme des Elektronenangebotes an den Depolarisator so lange an, bis die in der Zeiteinheit die Phasengrenze durchsetzende Elektrizitätsmenge ausreicht, um alle in der Phasengrenzfläche jeweils befindlichen Depolarisatorteilchen zu entladen. Dieses ist etwa bei 0,5 V der Fall. Ab 0,5 V tritt ein zweiter, begrenzender Vorgang auf, die Diffusion. Durch die Reduktion von O_2 an der Platinelektrodenoberfläche kommt es zur Ausbildung eines O_2 -Konzentrationsgradienten von der Elektrodenoberfläche zum umgebenden Lösungsraum. Da oberhalb einer Klemmspannung von 0,5 V die Platinelektrode alle an sie herandiffundierenden O_2 -Moleküle zu $OH^\ominus$ -Ionen reduzieren kann, wird die Reaktionsrate durch den diffusiven O_2 -Antransport zur Elektrode begrenzt. Bei höheren Spannungen nimmt der Stromfluß, abgesehen vom Betrag des Grundstromes, deshalb nicht mehr zu. Das Plateau in der Kurve D charakterisiert den sog. Diffusionsgrenzstrom.

II. BISHERIGE MESSANORDNUNGEN

Die ersten Versuche zur quantitativen Sauerstoffbestimmung mit dem polarographischen Verfahren gehen auf HEYROVSKY und SHIKATA (1925) zurück. Später haben andere Autoren dieses Verfahren mit der Quecksilbertropfenelektrode angewandt, um den O_2 -Gehalt in Blut und Plasma zu bestimmen (BAUMBERGER, 1938, WIESINGER, 1948, BARTELS, 1950).

In der Folgezeit wurde jedoch die Quecksilbertropfelektrode durch die glasummantelte Platinelektrode und andere Festkörperelektroden verdrängt (MORGAN und NAHAS, 1950, CLARK, WOLF, GRANGER und TAYLOR, 1953, MOCHIZUKI und BARTELS, 1955, DRENKHahn, 1956, BÜRGER, LÜBBERS und OCKENGA, 1957, SPROULE, MILLER, CUSHING und CHAPMAN, 1957, SEVERINGHAUS und BRADLEY, 1958, GLEICHMANN und LÜBBERS, 1960, BARTELS und REINHARDT, 1960, THEWS, 1962). Eine umfassende Literaturübersicht über die Fortschritte des polarographischen Meßverfahrens mit Festkörperelektroden, insbesondere Platinelektroden findet man bei LÜBBERS (1966).

Der Vorteil der Platinelektrode zur polarographischen Bestimmung von O_2 in Flüssigkeiten besteht vor allem in der Möglichkeit, auch Änderungen der Sauerstoffspannung zu verfolgen, da es sich um ein kontinuierlich anzeigendes Verfahren handelt. Durch Abtrennung der polarographischen Meßzelle mit einer flüssigkeitsundurchlässigen aber gaspermeablen Membran gestattet das Verfahren, den Sauerstoffdruck in solchen Flüssigkeiten zu messen, in denen nichtgasförmige, den elektrochemischen Vorgang störende Stoffe gelöst sind. Das Verfahren ist auch für die O_2 -Bestimmung in nichtwässrigen Flüssigkeiten, wie auch in Gasgemischen anwendbar.

Schließlich ermöglicht die glasummantelte Platinelektrode auch die Messung von Sauerstoffdrücken auf Geweboberflächen (GLEICHMANN u. Ma. 1962 a und b) und innerhalb der Gewebe, wenn man nadelförmige Einstichelektroden verwendet (Spitzendurchmesser unter $5\text{ }\mu\text{m}$) (KUNZE, 1966).

Für die Messung von O_2 -Spannungen in Gasgemischen ist nicht mit einer Beeinflussung des Meßwertes durch Konvektion zu rechnen, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in einem Gasgemisch um mehrere Größenordnungen höher liegt als in Membranen und Flüssigkeiten. Alle bisher angegebenen, membranbezogenen Elektroden haben aber wegen zu großer Diffusionsschichten längere Einstellzeiten als 0,2 sec. (z. B. KREUZER, ROGENESS und BORNSTEIN, 1960).

I. VORBEMERKUNGEN UND KONZEPTION DER METHODISCHEN ENTWICKLUNG

Die primäre Forderung an den polarographischen Meßfühler zur fortlaufenden Anzeige des O_2 -Partialdruckes in der Atemluft besteht in einer Einstellzeit von maximal 0,2 sec. Diese Forderung ist nur zu erfüllen, wenn die Diffusionsschichtdicken der membranbezogenen Elektrode so klein wie möglich gehalten werden. Außerdem müssen definierte Diffusionsbedingungen herrschen, d.h. daß weder konvektive Störungen noch Schichtdickenänderungen die Meßanzeige verändern dürfen.

Für Elektrodenanordnungen mit geringerem zeitlichen Auflösungsvermögen sind hierzu folgende Maßnahmen getroffen worden:

1. Durch Glasummantelung des Pt-Drahtes (CLARK, WOLF, GRANGER und TAYLOR 1953) und durch besonders sorgfältige Oberflächenpolitur der blanken Pt-Fläche (BÜRGER, LÜBBERS und OCKENGA 1957) wurde eine definierte Reaktionsfläche geschaffen.
2. Durch stabilisierende, benetzbare Zwischenschichten aus Papier (LE PETIT 1960) oder Cellulosehydrat (GLEICHMANN und LÜBBERS 1960) oder Polystyrol (BARTELS und REINHARDT 1960) wurde eine konstant bleibende Diffusionsschichtdicke, die gleichzeitig frei von Konvektion der Elektrolytflüssigkeit ist, hergestellt.

Die Forderung nach einer definierten Diffusionsschicht, in der keine Konvektion stattfinden kann, ist eine unerlässliche Voraussetzung für eine definierte Meßanzeige.

Konvektion führt zu einer Störung oder Veränderung der Meßanzeige, wenn sie im Bereich des Diffusionsfeldes vor einer O_2 -verbrauchenden Pt-Elektrode auftritt. Wie weit sich ein Diffusionsfeld vor einer O_2 -verbrauchenden Elektrode ausdehnt, hängt bei der membranbezogenen Elektrode von der Größe der Elektrodenoberfläche und der O_2 -Durchlässigkeit und Dicke der vorgelagerten Medien ab.

Bei kleinflächigen Elektroden (Durchmesser $< 500 \mu m$), die in eine konvektionsfreie Elektrolytlösung eintauchen, endet das Diffusionsfeld in einem Abstand, der etwa dem einfachen bis anderthalbfachen Elektrodendurchmesser entspricht. Die Vorschaltung einer O_2 -durchlässigen Membran verändert die Form des Diffusionsfeldes, wie dies aus der Darstellung in Abb. 2 hervorgeht.

Die Meßanzeige für den O_2 -Partialdruck im Außenmedium wird in jeder Anordnung, bei der sich das Diffusionsfeld über die adhärierende Randschicht der Membranaußenfläche hinaus erstreckt, durch Konvektion im Außenmedium verändert. Für schnellanzeigende Meßanordnungen zur Bestimmung von P_{O_2} in wässrigen Lösungen kann man die Ausdehnung des Diffusionsfeldes über die adhärierende Flüssigkeitsschicht hinaus nur auf ein Minimum beschränken, wenn man sehr kleinflächige Elektroden (Durchmesser $< 100 \mu m$) und hoch-permeable Membranen verwendet. In den Untersuchungen von SCHULER und KREUZER (1967) erfüllte eine $12 \mu m$ Festkörperelektrode hinter einer $6 \mu m$ dicken Teflonmembran die Bedingung der konvektionsunempfindlichen Anordnung nicht. Die Permeabilität von Teflon ist nicht groß genug. Durch starke Konvektion im Meßmedium wurde die Meßanzeige noch um ca. 20 % gegenüber dem Wert bei ruhender Flüssigkeit gesteigert. Bei Verwendung von Membranmaterialien mit höherer O_2 -Permeabilität wird die Konvektionsempfindlichkeit verringert, da sich die Diffusionsfläche auf der äußeren Membranseite weiter ausdehnt.

Bei Untersuchungen von O_2 -Spannungen in Gasgemischen reicht das Diffusionsfeld praktisch nie über die äußere Membranfläche hinaus, da der Diffusionskoeffizient von O_2 in Gasen um Größenanordnungen höher liegt als bei den Membranmaterialien und den wässrigen Lösungen. Schnellanzeigende, konvektionsunabhängige, polarographische Meßanordnungen zur P_{O_2} -Bestimmung in Gasgemischen lassen sich deshalb prinzipiell leicht herstellen.

Die größten Schwierigkeiten, die sich dabei aber ergeben, beruhen in der Stabilisierung der ausreichend dünnen Diffusionsschichten. Da die O_2 -durchlässigen Membranen auch wasserdampfdurchlässig sind, kommt es zu einer Wasserverdunstung aus dem engen Flüssigkeitsspalt zwischen Pt-Elektrode und Membran in das äußere Gasgemisch, solange dies nicht wasserdampfgesättigt ist. Dies kann zu einer Teilaustrocknung an der Elektrodenoberfläche führen. Hierdurch wird die reaktive Oberfläche verkleinert, d.h. die O_2 -Reduktion vermindert.

Als Material für die Trennmembran wird am häufigsten Teflon verwendet. Teflonmembranen von einer Dicke von $6 \mu m$ aufwärts sind handelsüblich. Es läßt sich formal zeigen, daß man selbst bei günstigen Annahmen für die O_2 -Diffusion mit einer $6 \mu m$ -Teflonmembran die geforderte Einstellzeit ($< 0,2$ sec) für den neuen stationären Meßwert bei sprunghafter Änderung von P_{O_2} in der äußeren Gasphase kaum erreichen kann (Abb. 3).

Die Berechnung der Zeitkonstante $T = \frac{a^2}{6D}$ und des Zeitbedarfs bis zum

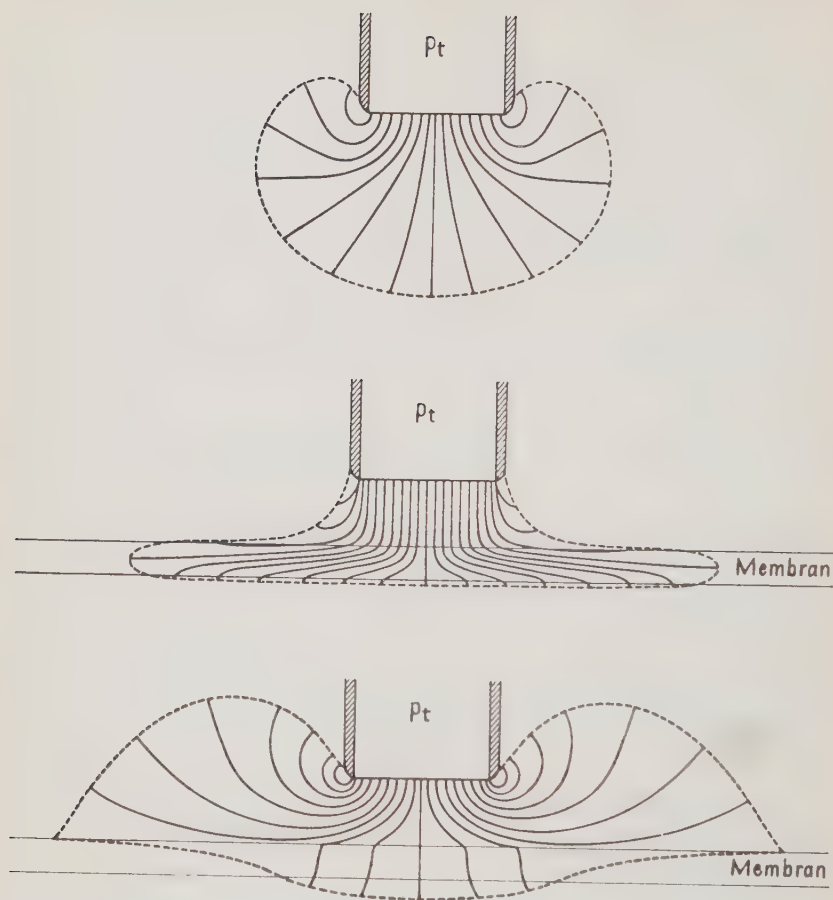


Abb. 2 Das O_2 -Diffusionsfeld vor einer O_2 -verbrauchenden, kleinflächigen Pt -Elektrode

Das Diffusionsfeld im freien Lösungsraum (obere Darstellung) wird bei Vorlagerung einer O_2 -durchlässigen Membran verändert (mittlere Darstellung: Membran von hoher O_2 -Permeabilität, untere Darstellung: Membran von geringer O_2 -Permeabilität). Die ausgezogenen Linien stellen die Diffusionslinien für den O_2 -Strom dar, die gestrichelt gezeichnete Linie ist die durch natürliche Konvektion sich ergebende Grenze des Diffusionsfelds.

Erreichen von 95 % des stationären Endwertes ($= T \cdot 2,24$) als Funktion der Schichtdicke a gelten für folgende Anfangs- und Randbedingungen:
 $t = 0, P_{O_2} = 0, t > 0, P_{O_2} = 0$ am linken Rand und $P_{O_2} = \text{const} > 0$ am rechten Rand einer homogenen Schicht. Die in der Darstellung eingetragene Kurve gilt für den günstigsten Diffusionsfall, d.h. bei allen anderen Anfangsbedingungen ($P_{O_2} > 0$ bei $t = 0$) findet man größere Zeiten. Als Diffusionskoeffizient für O_2 Teflon und Wasser wurden folgende Werte eingesetzt:
 $D_{\text{Tefl.}} = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ und $D_{H_2O} = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
 (SCHULER und KREUZER 1967).

Da Silikonkautschuk bekanntlich eine wesentlich höhere O_2 -Permeabilität aufweist als Teflon, haben wir dieses Material vorgezogen. Ein weiterer Vorteil gegenüber der plastisch deformierbaren Teflonmembran ist die hohe Elastizität von Silikonkautschukmembranen. Diese ist unerlässlich, da man beim Einstellen der günstigsten Lagebeziehung zwischen Elektrode und Membran die Membran zu leicht deformiert.

Die Verwendung von dünnen Silikonkautschukmembranen führt aber zu einer nicht erwarteten Störung. An der Phasengrenze zwischen Silikonkautschuk und Elektrolytlösung entstehen spontan Gasblasen. Diese stören die Meßanzeige ganz erheblich. Die Ursache der Blasenbildung halten wir für ein Phasengrenzphänomen, das durch die unterschiedliche Löslichkeit der Gase im Wasser und Silikonkautschuk zustande kommt. Die O_2 -Löslichkeit in Silikonkautschuk ist etwa um den Faktor 5 größer als in Wasser. Ersetzt man die wässrige Elektrolytlösung durch Äthanol, das annähernd die gleiche Sauerstofflöslichkeit wie Silikonkautschuk aufweist, so wird die Blasenbildung aufgehoben. Dabei mögen aber auch die an der Phasengrenze Alkohol/Membran vorhandenen Grenzflächenkräfte verändert sein. Die Blasenbildung in wässriger Elektrolytlösung kann durch Zugabe von Tensiden erschwert, jedoch nicht ganz aufgehoben werden. Als Gebrauchslösung verwendeten wir schließlich eine wässrige, mit Detergentien versetzte Elektrolytlösung, der etwa 25 Vol.% Äthylalkohol zugesetzt wurde. Mit dieser Lösung konnte der Meßfühler ohne diese Störung betrieben werden.

Eine weitere Verbesserung erbrachte die Verwendung einer Zweischichtenmembran aus Silikonkautschuk. Die innere Schicht enthält verschiedene hydrophile Zusätze, während die äußere Schicht aus klarer Silikonkautschukmasse besteht. Durch das Füllmaterial wird erreicht, daß die Membran eine gewisse Rauigkeit erhält. Rauigkeit und Hydrophilie garantieren eine ausreichende Benetzung der Membraninnenseite und wirken so der Teilaustrocknung (s. o.) entgegen.

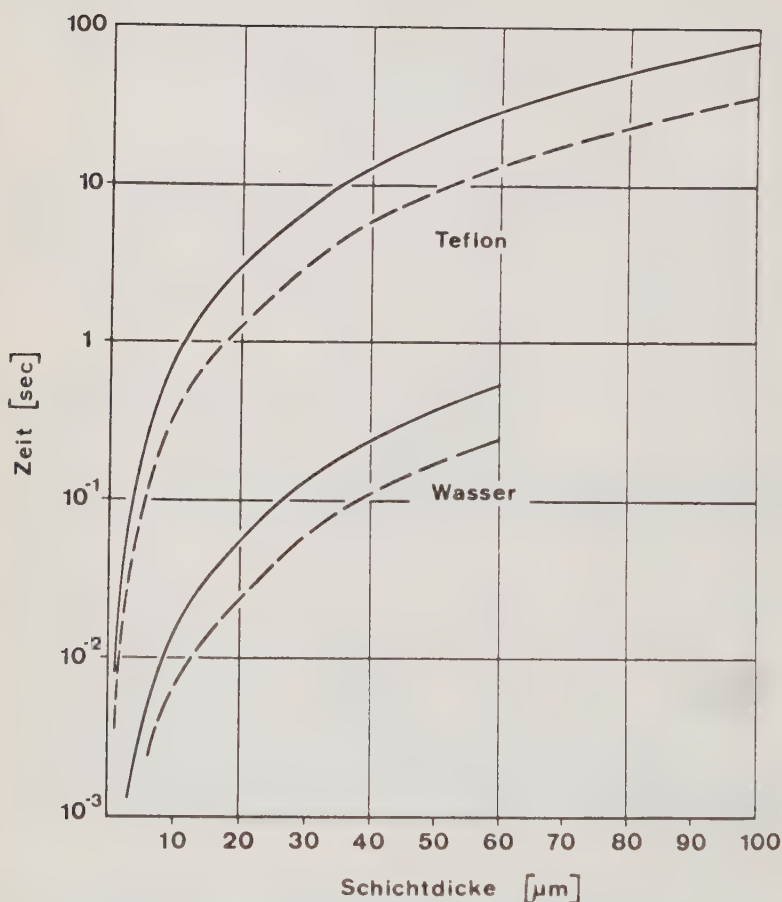


Abb. 3 Zeitkonstanten (----) und Zeitbedarf bis zum Erreichen von 95 % des statistischen Endwertes (—) als Funktion der Schichtdicke bei sprunghafter Änderung von $P_{O_2} = 0$ auf einer Seite der Schicht. Der Berechnung liegt die weitere Annahme zu Grunde, daß auf der anderen Schichtseite der herandiffundierende Sauerstoff fortgesetzt verbraucht wird.

II. DER P_{O_2} - MESSFÜHLER

Als Kathode wurden glasummantelte Platindrähte von 50 und 100 μm Durchmesser verwendet, die an einem Ende plangeschliffen und poliert waren. Ein Silberdraht diente in der Anordnung als Bezugsselektrode (Anode). Als Elektrolyt diente 0,1 n KCl-Lösung, der grenzflächenaktive Substanzen zugesetzt waren. Dabei handelte es sich um folgende Tenside: Benzethoniumchlorid, Triäthanol-distearyläther mit Demithylsulfat quarterniert, technisch reines Sulfethal K 90. Der Zusatz an Tensiden betrug ca. 0,2 g/l. Es wurde auch Triton X 100, ein flüssig vorliegendes Detergens, versuchsweise verwendet (0,5 Vol%). Die Elektrolyt-Gebrauchslösung enthielt noch 20 % Äthylalkohol.

Der Meßfühler ist in Abb. 4 schematisch dargestellt: Ein etwa 8,5 cm langer Glaszylinder (4) mit einem sich verjüngenden Ende wird von der Membran (1) abgeschlossen. Der Spannring (2) hält die gespannte Membran fest. Die Membran hat ein Widerlager aus befeuchtetem Styropor (3), durch das die glasbemantelte Pt-Elektrode (5, 6) geführt ist. In die Elektrolytlösung (7) taucht die Bezugsselektrode (8) ein. Am umgebördelten oberen Ende des Glaszylinders wird durch den Überwurf (9) ein durchbohrter Plexiglasblock (10) festgehalten. Die Bohrung dient als Führung für die bewegliche Manschette (11), die fest mit der Pt-Elektrode verbunden ist. Der aus dem Plexiglasblock herausragende Teil der Manschette wird durch eine Feder oder einen elastischen Ring (12) fest gegen den Überwurf (13) gedrückt. Die Anordnung ist so beschaffen, daß Manschette und Pt-Elektrode beim Drehen des Überwurfs (13) linear verlagert werden. Der Vortrieb der Elektrode bei einer vollen Umdrehung des Überwurfs beträgt 0,5 mm. Anfänglich benutzten wir zur feineren Einstellung der Elektrode ein Differenzgewinde, bei dem eine volle Umdrehung 0,05 mm Elektrodenvorschub bewirkte. Der Aufbau mit diesem Feintrieb wurde von DÖHRING (1967) angewendet und beschrieben.

III. MEMBRANHERSTELLUNG

Der verwendete Silikonkautschuk liegt in verschiedenen viskösen Formen vor. Nach dem Polymerisationsgrad des Materials kann man grob zwei Gruppen unterscheiden:

1. die hochpolymere Gruppe, bestehend aus einer farblosen, klaren Knetmasse und dem Knetmassenpolymer, eine Variation der vorigen mit Quarzmehlzusatz.

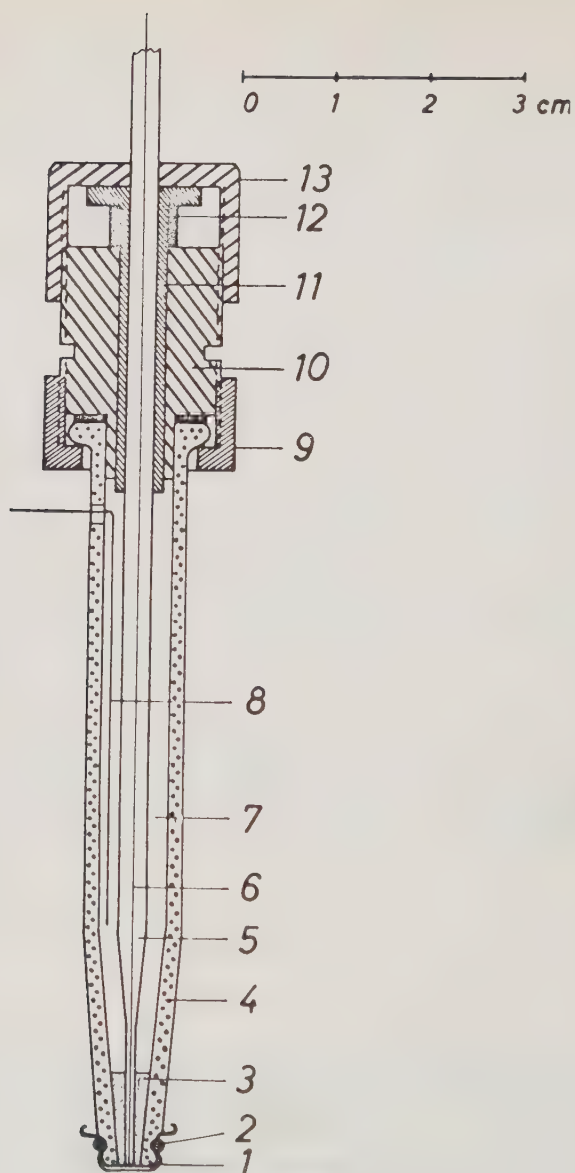


Abb. 4 Schematischer Aufbau des Meßfühlers (näheres s. Text)

2. die niederpolymeren Gruppe. Sie kann in die farblose, klare Streichmasse und in die etwas niederviskösere Gießmasse unterteilt werden. Von der Streichmasse existiert eine Variation mit Quarzmehlzusatz, die die Bezeichnung **Streichmassenpolymer** trägt.

Diese Massen wurden zunächst im Aufsprühverfahren und im Streichverfahren auf Glasplatten aufgetragen. Schließlich erwies sich das Tauchverfahren als die einfachste Methode. Etwa $9 \times 12 \text{ cm}^2$ große, 1 mm dicke Glasplatten werden an einer Schmalseite mit einem Haken versehen. Dieser dient zum Aufhängen der Platten an einem Gestell während des Trockenvorganges, der nach dem Auftragen bestimmter Verdünnungen abläuft. Wegen der zu hohen Viskosität des Ausgangsmaterials werden Verdünnungen mit Xylol verwendet (15 g Silikonmasse in 100 ml Xylol). Für das Tauchbad benötigt man pro Glasplatte 10 ml des Ansatzes. Die zu verarbeitende Verdünnung wird kurz vorher mit einem Härter gut durchgemischt (2 - 4 Gew. % Härter bezogen auf die Silikonmasse). Nach dem Eintauchen der Glasplatten in diese Lösung läßt man die Silikonkautschukmasse an der Luft vernetzen, so daß schließlich elastische Membranen entstehen.

Diese Membranen haben in ungestrecktem Zustand eine Dicke von ungefähr 5 - 15 μm , wie mit einem Mikrometer gemessen worden ist. In gespanntem Zustand nach Befestigung auf der Zylindermündung kann die Dicke bis auf unter 1 μm abnehmen, wofür das Auftreten von Newtonschen Ringen an klaren Membranen spricht.

Gewöhnlich halten die hergestellten Membranen auf der Glasplatte so fest, daß sie beim Ablösen leicht zerreißen. Aus diesem Grunde wurden die Glasplatten vor dem Eintauchen in die Silikonkautschuklösung mit einer Gelatine-lösung (5 Gew. %) im Tauchverfahren überzogen und anschließend getrocknet. Die hierauf aufgetragenen Silikonkautschuk-Membranen lassen sich dann in heißem Wasser leicht ablösen, wobei ein Zusatz handelsüblicher Detergentien den Ablöseprozess begünstigt.

Zur Herstellung von Membranen mit relativ einheitlicher Schichtdicke empfiehlt es sich, den Verdunstungsprozess des Lösungsmittels zu verlangsamen. Dies erreicht man durch Einbringen der getauchten Platten in einen Raum mit hohem Dampfdruck des Lösungsmittels.

Aus Gründen, die bereits erwähnt wurden (Gasblasenbildung und Teilaustrocknung), stellten wir letztlich Zweischichten-Membranen her. Die innere Schicht, die im ersten Arbeitsgang hergestellt wurde, enthält Füllstoffe, die äußere Schicht besteht aus reinem Silikonkautschuk. Beide Schichten sind miteinander

vernetzt und bilden eine spaltfreie Membran. Als Füllstoff dienten Quarzmehl verschiedener Gradation, Talkum und verschiedene Polysaccharide und Methylcellulose.

IV. DIE MESSANORDNUNG

Der Diffusionsgrenzstrom wurde durch Registrierung des Spannungsabfalls am Arbeitswiderstand R des Elektrodenstromkreises mit einem Kathodenstrahl-oszillograph K (Tektronix, Type 502 A) oder einem Kompensationsschreiber Sch (Höflerschreiber HKS 2 x 170 LIN) gemessen. Zur Verstärkung des Eingangssignals diente der Vorverstärker V (Burr-Brown, Type 1507). Die Polarisationsspannung stammte aus einem stabilisierten Gleichrichter G. Die Anordnung ist in Abb. 5 in Form eines Blockschaltbildes dargestellt.

Zur Prüfung des Meßfühlers in bezug auf die Einstellzeit der Anzeige bei sprunghafter Änderung der O_2 -Spannung verwendeten wir einen Schieber, an dem im Abstand von etwa 3 cm zwei Schläuche angebracht waren. Durch die beiden Schläuche konnten verschiedene Gasgemische durchgeleitet werden. Die ausströmenden Gase wurden in schnellem Wechsel vor die Membran des Meßfühlers geleitet. Dabei wurde die Anzeige auf dem Oszillographenschirm und dem Schreiber (Langzeitbeobachtung) verfolgt.

Zur Registrierung der P_{O_2} -Änderungen in der Atemluft wurde der Meßfühler in die Absaugleitung eines Ultrarot-Absorptionsschreibers (Hartmann und Braun) eingebaut.

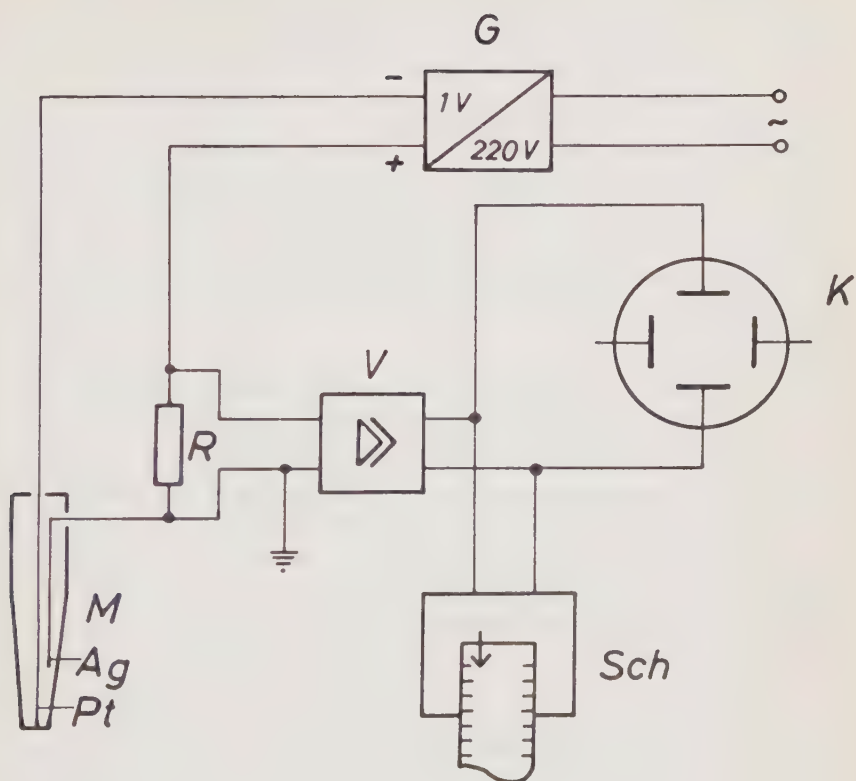


Abb. 5 Blockschaltbild der gesamten Meßanordnung zur Untersuchung der Eigenschaften des Meßkopfes *M* mit der Platinkathode *Pt* und der Silberanode *Ag*. Die an den Elektroden angelegte Gleichspannung wird von einem mit Wechselstrom gespeisten Gleichrichter *G* bezogen. Das durch Spannungsabfall am Arbeitswiderstand *R* ($10\text{ k}\Omega$) erhaltene Signal wird mittels eines elektronischen Vorverstärkers *V* verstärkt und gleichzeitig auf dem Kathodenstrahloszillograph *K* und dem Schreiber *Sch* abgebildet. Mit dieser Anordnung sind sehr schnelle und sehr langsame Meßwert-Änderungen zu verfolgen.

V. EINSTELLEN DES P_{O_2} - MESSFÜHLERS

Bei der ersten Inbetriebnahme der frisch bespannten P_{O_2} -Elektrode dauert es nach Einschalten der Polarisierungsspannung etwa 1/2 Stunde, bis sich ein konstantbleibender Meßwert einstellt. Während dieser Zeit sollte die Elektroden- spitze noch ganz im Elektrolytraum (jedoch dicht vor der Membran) ruhen.

Die richtige Einstellung der Elektrode für die P_{O_2} -Messung findet man durch Vorwärts- und Rückwärtsverlagerung der Elektrode (Drehen am Überwurf 13) unter Beobachtung der Meßanzeige. Nähert sich die Elektrodenspitze der Membran, so nimmt der angezeigte Meßwert für den Luftsauerstoff zu. Er durchläuft ein Maximum, wenn die Elektrodenspitze auf der Membran aufsitzt. (Bei weiterem Vordrehen nimmt die Anzeige wieder ab). Die optimale Einstellung liegt in der Nähe des Maximums, wenn man die Elektrode ein wenig zurückverlagert.

Die Kontrolle über die optimale Einstellung erfolgt durch verschiedene Kriterien:

- 1) Kontrolle der Anzeigegeschwindigkeit bei einer sprunghaften Änderung von P_{O_2} mit dem beschriebenen Doppelschlauch-Schieber.
- 2) Kontrolle des Polarogramms. Bei einer zu weit vorgetriebenen Elektrode ist das Plateau auf einen engeren Spannungsbereich beschränkt oder fehlt völlig. Unter den bestehenden Bedingungen ist im Optimalpunkt häufig das Plateau nach höheren Spannungswerten (etwa auf 1,0 bis 1,5 V) verlagert. Diese Verlagerung scheint von der Art des Füllmaterials abzuhängen (Abb. 6 a).
- 3) Kontrolle der Anzeigenkonstanz für den Luftwert und des Wertes nach Vorgabe von reinem O_2 (Abb. 7). Dieses Kriterium ist u. U. besonders wichtig (z. B. bei Versuchen mit hyperoxischen Gasgemischen). Im normoxischen und hypoxischen Bereich bleibt die Anzeige konstant, während bei einem P_{O_2} von 760 Tor die elektrochemische Reaktion durchaus eingeschränkt sein kann. Dies tritt bei einer zu knapp bemessenen Elektrolytflüssigkeit vor der Elektrode ein.

Hat man die Elektrode einer Vorprüfung nach diesen drei Kriterien unterzogen, so muß man sie nach dem Einbau des Meßfühlers in die Absaugleitung an einem Lungenfunktionsmeßplatz noch einmal prüfen. Hierbei empfiehlt es sich, die Einstellung während der Anpassungszeit des Probanden vorzunehmen. Diese Neueinstellung ist oft notwendig, weil in der am Alveolarstutzen des Atemventils beginnenden Absaugleitung ein leichter Unterdruck besteht. Der Unterdruck kann zu einer geringgradigen Verschiebung der Membran führen. In Abb. 8 ist aufgezeigt, wie sich beim Nachjustieren des Meßfühlers die Anzeige verändert und welche Kriterien die aufgezeichneten P_{O_2} -Kurven während

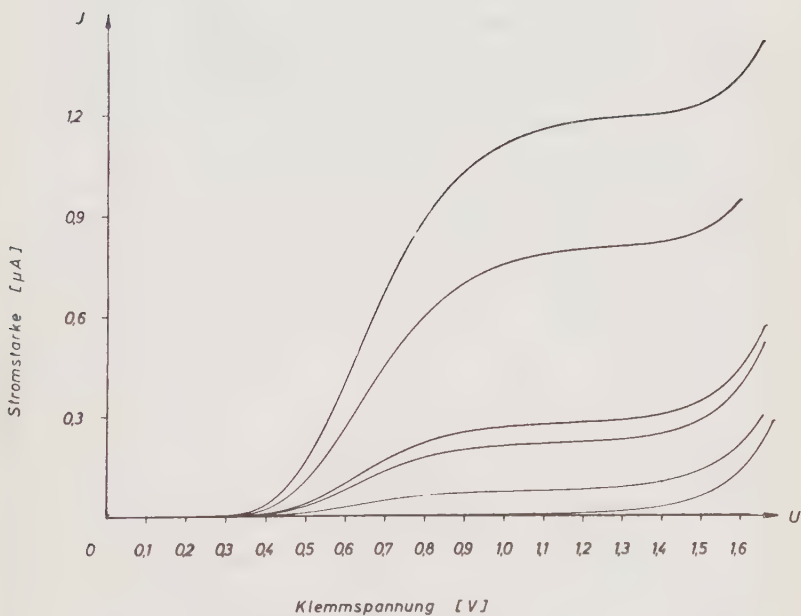


Abb. 6 a Originalkurven automatisch geschriebener O_2 -Polarogramme von Eichgasen mit 0; 4, 5; 13, 45; 17, 3; 51, 5 und 76, 5 Vol. % Sauerstoff bei einem Luftdruck von 751 mm Hg. Kurvenaufzeichnung mit einem x-y-Schreiber, dessen Horizontalauslenkung durch die ständig ansteigende Polarisationsspannung eines Funktionsgenerators gesteuert wird.

der Atmung für die richtige Einstellung liefern. Charakteristisch ist die hohe mechanische Empfindlichkeit des Meßfühlers bei geringem Abstand zwischen Elektrode und Membran. In dieser Stellung verursachen die geringgradigen Druckschwankungen, die durch das Öffnen und Schließen der Ventile verursacht werden, starke Schwankungen der Anzeige als Folge von Abstandsänderungen der nachgiebigen Membran.

VI. TECHNIK DER EICHUNG

Die Eichkurve verläuft prinzipiell linear. Abweichungen von der Linearität wurden nur bei hyperoxischen Druckwerten beobachtet. Es empfiehlt sich deshalb, zur Eichung auch hyperoxische Gemische zu verwenden. Die Eichung muß stets so vorgenommen werden, daß die Wasserdampf-Spannung am Ort des Meßfühlers nicht verändert wird. Hierzu muß man innerhalb weniger Sekunden nach Beendigung einer Atemperiode (Ende auf der Höhe der Inspiration) die Eichgase in den Totraum des Atemventils geben. Besser ist es, wenn der Proband die in Douglas-Säcken bereitgehaltenen Eichgase kurzzeitig einatmet,

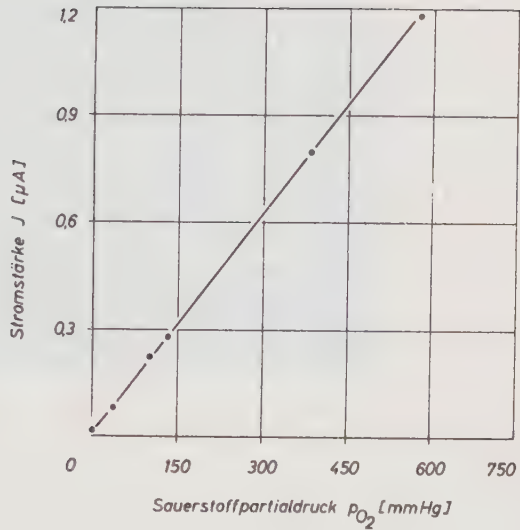


Abb. 6 b Lineare Eichkurve aus sechs Meßpunkten. Die Ordinatenwerte erhält man durch Ausmessen der Stufenhöhen der O_2 -Polarogramme bei etwa 1,25 V. Die Abszissenwerte wurden aus dem bekannten O_2 -Gehalt der Eichgase unter Berücksichtigung des Luftdrucks von 751 mm Hg berechnet.

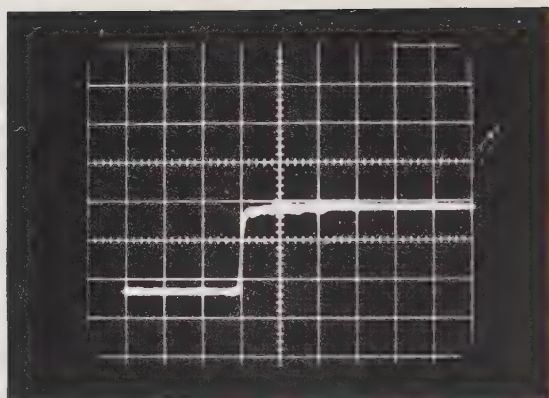


Abb. 7 Originalaufnahme der momentanen Meßwertänderung bei einem P_{O_2} -
 Sprung von Luft auf reinen Sauerstoff. Arbeitswiderstand
 $10\text{ k}\Omega$, 10-fach verstärkt.

Ordinateneinheit: 50 mV

Abszisseneinheit: 0,1 sec

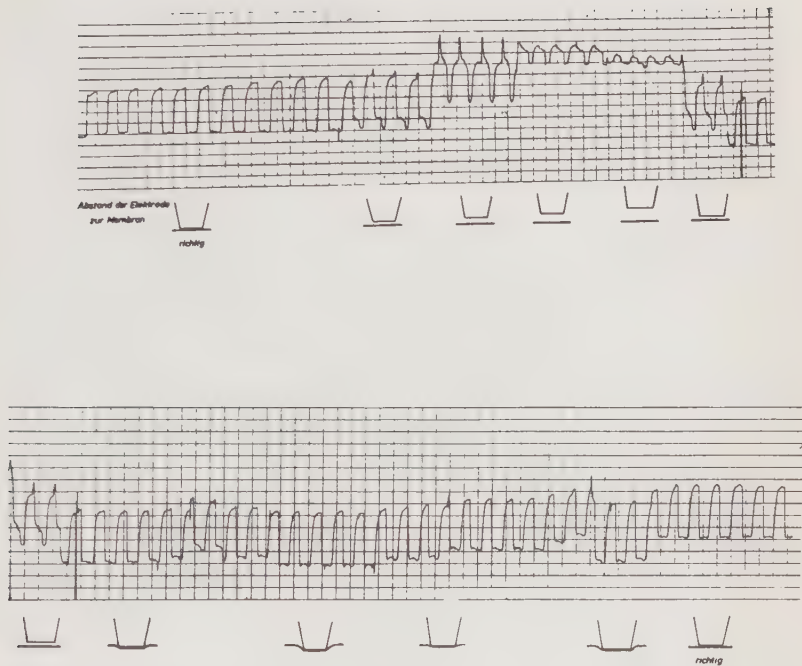


Abb. 8 Aufsuchen der richtigen Einstellung der Elektrode nach Einbau in die Absaugleitung an einem Lungenfunktionsmeßplatz während der Registrierung von P_{O_2} bei spontaner Atmung. Die Abstandsverhältnisse zwischen Elektrode und Membran sind jeweils unter den registrierten P_{O_2} -Kurven schematisch angezeigt. Man achte auf das Überschwingen der Anzeige bei kleinen Abständen. (Das Durchlaufen des im Text erwähnten Maximums der Anzeige ist hier nicht gezeigt).

Konstanz der Anzeige und Störfaktoren

Der einmal justierte Meßfühler ändert seine Anzeige nur wenig, wenn er die O_2 -Spannung der Zimmerluft mißt. Geringgradige Änderungen der Raumtemperatur haben nur einen geringen Einfluß auf die Messung und erfordern in der Regel keine Korrektur der Eichkurve. Die geringe Temperaturempfindlichkeit des Meßfühlers hängt jedoch vom Abstand der Elektrode zur Membran und von der Beschaffenheit der Membran ab (d.h. von dem verwendeten Füllmaterial in der inneren Membranschicht und auch von dem Verhältnis der beiden Membranschichten zueinander). Auch Änderungen der Wasserdampfspannung in der Zimmerluft wirken sich nur in dem Maße auf die P_{O_2} -Anzeige aus, wie sie der tatsächlichen Änderung von P_{O_2} durch die Beimengung an Wasserdampf entspricht. Gleichzeitige Änderungen von Temperatur und Wasserdampfspannung können sich aber in einer deutlichen Verschiebung der Eichkurve auswirken (Abb. 9). Dieser eigenartige Effekt läßt sich nicht ohne weiteres beseitigen, es sei denn, daß man die Forderung bezüglich der Einstellzeit reduziert. Man kann jedoch die Schwierigkeiten umgehen, wenn man den Einbau des Meßfühlers an einem Lungenfunktions-Meßplatz an einer Stelle vornimmt, wo sich die Änderung von Temperatur und Wasserdampf-Spannung in Grenzen halten. Die einfachste Lösung besteht in der Verwendung eines längeren vorgeschalteten Schlauches in der Absaugleitung. Im allgemeinen genügt eine Schlauchlänge von etwa 1,5 m. Diese Länge hängt jedoch von der Saugleistung der verwendeten Pumpe und der lichten Weite des Schlauches ab. Gegebenenfalls muß die optimale Schlauchlänge empirisch bestimmt werden.

Die Wirkung des Schlauches besteht darin, daß sich die unterschiedlichen Temperaturen der abgesaugten In- und Expirationsluft bis zum Ort des Meßfühlers weitgehend ausgleichen und die Schwankungen der Wasserdampfspannungen sich einem konstanten Mittelwert nähern. Wenn dennoch eine langsame Drift der Meßanzeige beim Registrieren der P_{O_2} -Werte während der Atmung erfolgt, so muß man durch zwischenzeitliche Eichung den wahren P_{O_2} -Wert feststellen. Nach Beendigung einer Atemperiode steigt die Anzeige für P_{O_2} mit der Erniedrigung der Wasserdampfspannung im System an. Dies ist am Verlauf der Anzeigewerte für Frischluft vor und nach einer kurzzeitigen Atemperiode in Abb. 10 zu sehen.

Die erwähnte Empfindlichkeitsänderung des Meßfühlers bei gleichzeitiger Änderung der Temperatur und der Wasserdampfspannung ist umso ausgeprägter,

je weiter die Elektrode gegen die Membran vorgeschoben wird. Sitzt die Elektrode fest auf der Membran auf, so ist zwar ihre Einstellzeit sehr kurz, sie ändert aber ihre Empfindlichkeit dann bei jeder Änderung der Temperatur und der Wasserdampfspannung in dem äußeren Gemisch. Wegen dieser Störung darf man die Einstellung der Elektrode nicht auf maximale Einstellgeschwindigkeit vornehmen. Es hat sich gezeigt, daß mit unserer Anordnung die Konstanz der Meßanzeige bei Einstellzeiten von weniger als 0,1 sec nicht mehr gewährleistet ist. Wenn die Elektrodenspitze die Membran gerade berührt, beträgt die Einstellzeit im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,2 sec. Abb. 10 und Abb. 11 zeigen eine synchrone Aufzeichnung der P_{O_2} - und P_{CO_2} -Werte beim Atmen an einem festen Meßplatz. Man kann erkennen, daß die aufgezeichneten P_{O_2} -Kurven den analytischen Anforderungen zur Feststellung der alveolären P_{O_2} -Werte genügen.

Es ist naheliegend, die beschriebene Empfindlichkeitsänderung des Meßfühlers als Wirkung einer Teilaustrocknung unter der Elektrode anzusehen. Hierfür spricht, daß diese Störung am geringsten bei grobkörnigen und stark hydrophilen Füllmaterialien in der Membran auftritt. Bei solchen Membranen ändert sich die Meßanzeige für P_{O_2} in der Zimmerluft kaum. Sie bleibt über Stunden konstant. Die Meßabweichung beträgt innerhalb eines Tages $\pm 2,5$ Torr bei mehrfachen Kontrollen mit Eichgas-Gemischen.

Die Konstanz der Anzeige bei P_{O_2} -Messungen in der Atemluft stellt sich erst nach einer Anpassungszeit des Systems in einer Atemvorperiode von mindestens 15 Minuten her. Bei guter Anpassung der vorgeschalteten Schlauchlänge in der Absaugleitung lassen sich konstante Anzeigewerte über 1/2 bis 1 Stunde erreichen. Man muß jedoch stets gewärtig sein, daß bei zu großer Absauggeschwindigkeit durch plötzliche Druckschwankungen (infolge schlecht öffnender Ventile) Verschiebungen im Meßwert und Empfindlichkeitsänderungen des Meßfühlers vorkommen. Dies führt zu der Konsequenz, daß man öfters Eichgase zur Absicherung der Auswertung anwenden muß.

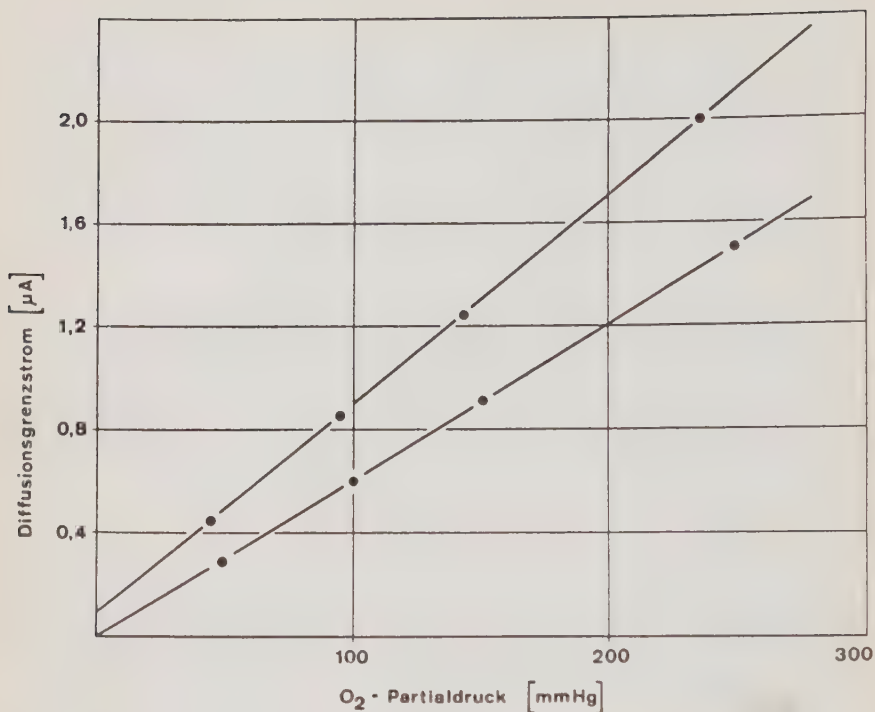


Abb. 9 Der Einfluß von gleichzeitigen Änderungen der Temperatur und der Wasserdampf-Spannung auf die Empfindlichkeit des Meßfühlers.

Die untere Eichkurve gilt für trockene Gasgemische bei 20°C, die obere für die gleichen Gemische bei 35,5°C, jedoch wasserdampfgesättigt (Elektroden-durchmesser 100 μm).

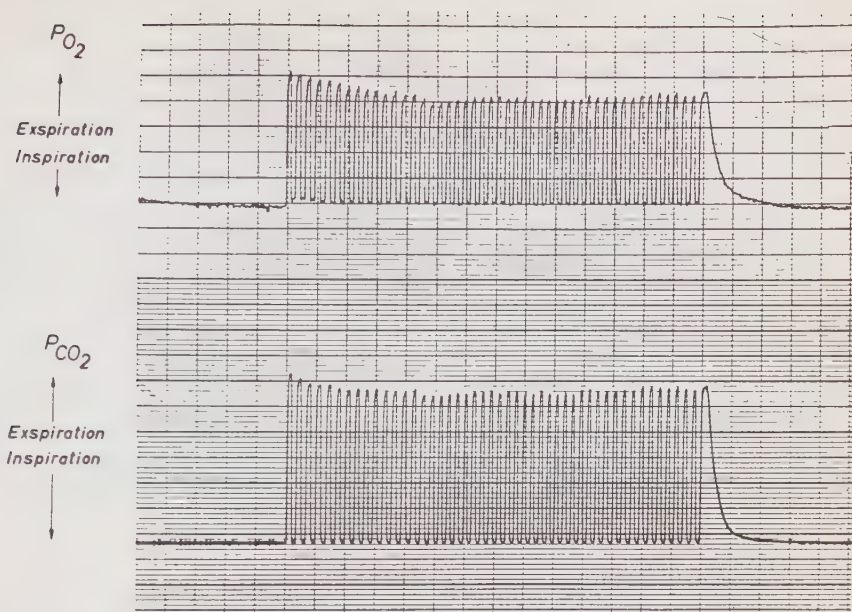


Abb. 10 Gleichzeitige Registrierung von P_{O_2} und P_{CO_2} . Man achte auf die geringgradige Änderung der P_{O_2} -Anzeige für die Inspirationsluft bei Beginn der Atemperiode und davor (in der Zeit vor dieser Registrierung wurde eine gleiche Atemperiode aufgezeichnet)

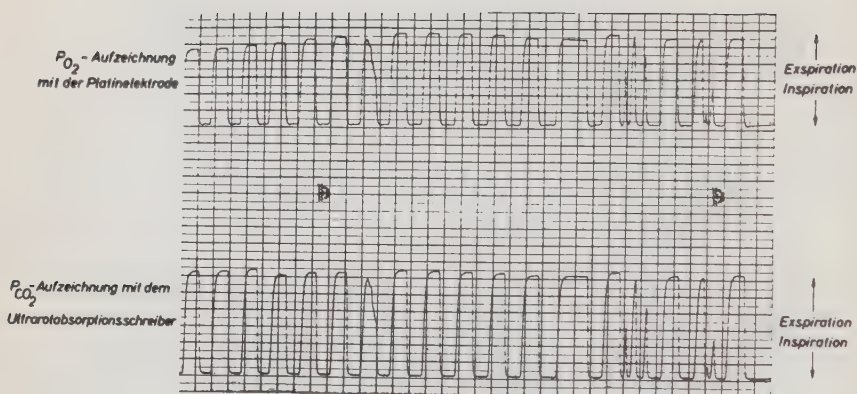


Abb. 11 Aufzeichnung der P_{O_2} - und P_{CO_2} -Änderungen in der Atemluft. Man erkennt an den Kurvenzügen, insbesondere während der unregelmässigen Atemzüge, daß die Einstellzeiten des P_{O_2} -Meßfühlers etwa gleich sind denen des Ultrarotabsorptionsschreibers.

Diskussion der Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten für den P_{O_2} - Meßfühler

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das polarographische Verfahren mit der Pt-Elektrode so abzuwandeln, daß schnelle Änderungen der O_2 -Spannung in Gasgemischen, hier besonders in der Atemluft, fortlaufend verfolgt und gemessen werden können. Die Einstellzeit für die Meßanzeige bei sprunghafter Änderung der O_2 -Spannung sollte $< 0,2$ sec sein.

Eine so kurze Einstellzeit erfordert für den diffusiven Antransport des Sauerstoffs zur Reaktionsfläche der Pt-Elektrode Randbedingungen, die einen definierten elektrochemischen Vorgang an der Pt-Oberfläche leicht stören. Derartige Störungen treten auf als Teilverdunstung von Wasser aus dem engen Flüssigkeitsspalt zwischen der Pt-Reaktionsfläche und der vorgelagerten Membran. Diese lassen sich nur bei Verwendung von kleinflächigen Elektroden (Durchmesser $< 100 \mu m$) und solchen Membranen vermeiden, deren innere Oberfläche nicht völlig glatt ist. Der Zusatz eines hydrophilen, körnigen Füllmaterials bei der Herstellung der Membran verhindert weitgehend die Austrocknung unter der Elektrodenoberfläche. Die Verwendung von Tensiden erhöht dabei die Benetzung der Pt-Oberfläche.

Eine zweite Form der Störung besteht in einer mechanischen Instabilität der Elektrodenanordnung. Abstandsänderungen zwischen Membran und Elektrodenoberfläche, ausgelöst durch Druckschwankungen im strömenden Gasgemisch oder durch Membranvibrationen, führen zu außerordentlich starken Anzeigenschwankungen. Durch Verwendung eines Gegenlagers für die Membran und einer Beschränkung der freien Membranfläche auf ein Minimum läßt sich die Anordnung mechanisch stabilisieren. Dennoch muß man beim Anschluß des polarographischen Meßfühlers in die übliche Absaugleitung an einem Lungenfunktions-Meßplatz dafür sorgen, daß plötzliche Druckänderungen oder stärkere Sogwirkung durch die Absaugpumpe vermieden werden. Derartige Druckänderungen wirken sich natürlich zugleich auch auf den Partialdruck des zu messenden Sauerstoffs aus.

Die bisher aufgeführten Störungsquellen lassen sich durch geeignete Maßnahmen relativ leicht abstellen. Anders verhält es sich mit Änderungen der Wasserdampfspannung während der Atmung. Hier muß man die apparative Anordnung so wählen, daß am Ort des Meßfühlers konstant bleibende Wasserdampfspannungen (auch für die Einatemluft) herrschen (z. B. durch Verwendung von einem langen, in die Absaugleitung eingebrachten Schlauch). Man kann auch durch Erwärmung des ganzen Systems (Atemventil, Zuleitungswege, Meßfühler) auf konstante Temperatur die Betriebssicherheit erhöhen. Um möglichst genaue

Meßwerte zu erhalten, hat DÖHRING (1967) auch die Einatemungsluft auf 37°C gebracht und sie mit Wasserdampf gesättigt.

In jedem Falle muß die Eichung der Anzeige mit den Eichgasen so erfolgen, daß auch diese sich auf die systembedingte H_2O -Spannung einstellen.

An einem festen Meßplatz, bei dem der Proband an das System (Atemventil-Meßapparate) fixiert ist, lassen sich Änderungen der H_2O -Spannung vermeiden. Auch die Druckschwankungen am Ort der O_2 -Messung, am polarographischen Meßfühler, lassen sich hier durch Anpassung der Strömungswiderstände in der Saugleitung verhindern. Fraglich ist jedoch, ob das von uns entwickelte polarographische Verfahren auch am völlig frei beweglichen Probanden im arbeits- oder sportphysiologischen Experiment mit ausreichender Meßgenauigkeit anwendbar ist. Eine solche Anwendung in Verbindung mit telemetrischer Anzeige würde es erlauben, Experimente unter den normalerweise gegebenen Arbeitsbedingungen resp. sportlichen Bewegungen atmungsphysiologische Daten zu gewinnen. Zur Entscheidung dieser Frage sind weitere Versuche notwendig.

Der Anwendungsbereich für den polarographischen Meßfühler in seiner jetzigen Ausführung ist demnach an einen festen Meßplatz gebunden. Er kann dort verwendet werden zur:

1. Bestimmung des alveolären O_2 -Druckes.

Hierzu wird der Verlauf des O_2 -Druckes während einer Expiration registriert (Abb. 11).

2. Beurteilung von Lungenfunktionsstörungen.

Hierzu benötigt man die alveolär-arterielle O_2 -Druckdifferenz. Aus der Kenntnis der AaD_{O_2} kann man feststellen, ob und in welchem Grad eine Ateminsuffizienz besteht. Zur differentialdiagnostischen Unterscheidung der Ateminsuffizienz muß man jedoch das synchrone Übergangsverhalten des P_{O_2} in der Alveolarluft und im arteriellen Blut nach einer sprunghaften Änderung von einem normoxischen auf ein hyp- oder hyperoxisches Inspirations-Gasgemisch kennen (THEWS und SCHMIDT 1965). Hierzu müssen die alveolären O_2 -Drucke bis zum Erreichen eines stationären Wertes in jedem Atemzug messend verfolgt werden. Auf ähnliche Weise kann man die ungleichmässige Verteilung von Ventilation, Diffusion und Perfusion in der Lunge nach einem neuen von VOGEL und THEWS (1966) angegebenen Verfahren erfassen. Ein Beispiel für eine solche Registrierung ist in Abb. 12 wiedergegeben.

Für die fortlaufende Aufschreibung der P_{O_2} -Änderungen in der Atemluft stehen einfache Geräte nicht zur Verfügung. Die hier beschriebene polarographische Methode bedeutet deshalb sicherlich einen Weg, um die genannten

Lungenfunktionsteste mit relativ geringem Kostenaufwand durchführen zu können. Mit dieser Elektrode werden seit etwa 2 Jahren fortlaufend Untersuchungen durchgeführt.

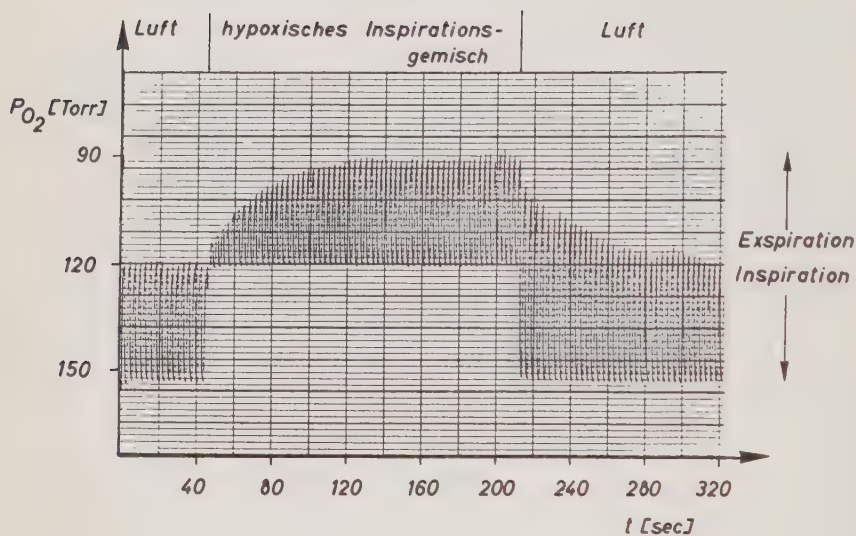


Abb. 12 Übergangsverhalten der alveolären O_2 -Drucke nach einer sprunghaften Änderung des Inspirationsgemisches von normoxischen auf hypoxische Werte.

E. ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über eine polarographische Anordnung zur fortlaufenden Bestimmung des O_2 -Druckes in Gasgemischen berichtet. Die Meßanordnung ist nach dem CLARK-Prinzip unter Verwendung von glasummantelten Pt-Drahtelektroden hinter einer Silikonkautschukmembran aufgebaut.

Bei sprunghafter Änderung des O_2 -Druckes im zu analysierenden Gasgemisch erfolgt die Einstellung der Meßanzeige auf 95 % des stationären Endwertes innerhalb 0,1 bis 0,2 sec. Die Eichkurven verlaufen linear. Die Empfindlichkeit der Meßanzeige pro mm Hg Sauerstoffpartialdruck liegt bei Elektroden mit 50 μm Pt-Drahtdurchmesser zwischen 1,5 bis 3 nA, bei Elektrodendurchmessern von 100 μm zwischen 5 und 9 nA.

Die Anordnung eignet sich zum Einbau an einem Lungenfunktions-Meßplatz und genügt den Anforderungen zur fortlaufenden Bestimmung der P_{O_2} -Änderungen in der Atemluft. Die Grenzen, Fehlermöglichkeiten und Anwendungsbereiche werden aufgezeigt.

F. LITERATURVERZEICHNIS

BARTELS, H. :

Die Bestimmung des physikalisch gelösten Sauerstoffs in biologischen Flüssigkeiten mit der Quecksilbertropfelektrode.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 252, 264-277 (1950).

BARTELS, H. und W. REINHARDT:

Einfache Methode zur Sauerstoffmessung im Blut mit einer kunststoffüberzogenen Platinelektrode.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 271, 105-114 (1960)

BAUMBERGER, J. P. :

Determination of the oxygen dissociation curve of oxyhemoglobin by a new method.

Amer. J. Physiol. 123, 10-11 (1938)

BÜRGER, H., D. W. LÜBBERS und Th. OCKENGA:

Systematische Untersuchungen zur Messung des Sauerstoffdruckes mit der blanken Platinelektrode in Ringer-Lösung, Serum und Blut.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 265, 172-186 (1957)

CLARK, L. C., R. WOLF, D. GRANGER and Z. TAYLOR:

Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography.

J. appl. Physiol. 6, 189-193 (1953)

DAYNES, H. A. :

Das analysis by measurement of thermal conductivity.

Univ. Press, Cambridge, 1933, 145-151

DÖHRING, W. :

Die Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlendioxidpartialdrucke im venösen Mischblut durch Analyse der Atemluft im offenen und geschlossenen Respirationssystem.

Dissertation, Mainz 1967

DRENCKHAHN, F. O. :

Über eine Methode zur Messung des Sauerstoffdruckes im Blut mit der blanken Platin-Kathode.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 262, 169-180 (1956)

GLEICHMANN, U. und D. W. LÜBBERS:

Die Messung des Sauerstoffdruckes in Gasen und Flüssigkeiten mit der Platinelektrode unter besonderer Berücksichtigung der Messung im Blut.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 271, 431-455 (1960)

GLEICHMANN, U. , D.H.INGVAR, D.W.LÜBBERS, B.K.SIESJÖ und G.THEWS:
Tissue P_{O_2} and P_{CO_2} of the Cerebral Cortex, Related to Blood Gas Tensions.
Acta physiol. scand. 55, 127-138 (1962)

GLEICHMANN, U. , D.H.INGVAR, N.A.LASSEN, D.W.LÜBBERS,
B.K.SIESJÖ und G.THEWS:
Regional Cerebral Cortical Metabolic Rate of Oxygen and Carbon Dioxide,
Related to the EEG in the Anesthized Dog.
Acta physiol-scand. 55, 82-94 (1962)

HABER, F. :
Das Gasrefraktometer.
Z. Elektrochem. 29, 460-463 (1907)

HEYROVSKY, J. :
Elektolysa se rtutovou kapkovou kathodou (Elektrolysis with the dropping mercury
cathode).
Chem.Listy 16, 256-264 (1922)

HEYROVSKY, J. und SHIKATA, M. :
Researches with the dropping mercury cathode.
Part II. The polarograph.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 496-498 (1925)

HUNTER, J. A. , R. W. STACY and F. A. HICHCOCK:
Continuous measurement of oxygen concentration in physiological media.
Rev. Sci. Instru. 20, 333-335 (1949)

KOLTHOFF, I. M. and J. J. LINGANE:
Polarography, Interscience Publishers.
New York - London, 1952, Vol. I. 190-192 und Vol. II. 552-556

KREUZER, F. , G. A. ROGENESS and P. BORNSTEIN:
Continuous recording in vivo of respiratory air oxygen tension.
J. appl. Physiol. 15, 1157-1158 (1960)

KUNZE, K. :
Die lokale, kontinuierliche Sauerstoffdruckmessung in der menschlichen
Muskulatur.
Pflügers Arch. ges. Physiol. 292, 151-160 (1966)

LÜBBERS, D. W. :
Methods of Measuring Oxygen Tensions of Blood and Organ Surfaces
in: A Symposium on Oxygen measurements in Blood and Tissues and their
significance. Ed. : PAYNE, I. P. and D. W. HILL
J. und A. Churchill LTD, London, 1966, 103-127

MOCHIZUKI, M. und H. BARTELS:

Amperimetrische Messung des O_2 -Druckes im Vollblut mit der blanken Platinelektrode.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 261, 152-161 (1955)

MORGAN, E. H. and G. G. NAHAS:

Study of relationship of arterial oxygen tension to alveolar oxygen pressure in man, utilizing a polarometric method for whole blood.

Amer. J. Physiol. 163, 736-737 (1950)

MÜLLER, F.:

Optische Analyse - Das Gasinterferometer -

Handb. biol. Arb.-Meth., Abt. IV, Teil 10,

Urban und Schwarzenberg, Berlin, Wien, 1926 123-131

NEUERT, H.:

Gasanalyse mit dem Massenspektrometer.

Angew. Chem. 61, 369-372 (1949)

PETIT le, G.:

Durchflußmeßzelle zur elektrochemischen Sauerstoffmessung.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 270, 571-574 (1960)

REIN, H.:

Elektrische Gaswechselschreibung an Tier und Mensch.

Handb. biol. Arb.-Meth., Abt. IV, Teil 13,

Urban und Schwarzenberg, 1937, 795-833

REIN, H.:

Gaswechselregistrierung mit dem Differentialmanometer.

Pflügers Arch. ges. Physiol. 247, 576-580 (1944)

SCHOLANDER, P. F.:

Analyzer for accurate estimation of respiratory gases in one-half cubic centimeter samples.

J. biol. Chem. 167, 235-250 (1947)

SCHULER, R. und F. KREUZER:

Rapid polarographic in vivo oxygen catheter electrodes.

Respiration Physiology 3, 90-110 (1967)

SEVERINGHAUS, J. W. and A. F. BRADLEY:

Elektrodes for blood P_{O_2} and P_{CO_2} determination.

J. appl. Physiol. 13, 515-520 (1958)

SPROULE, B.J., W.F.MILLER, I.E.CUSHING and C.B.CHAPMAN:

An improved polarographic method for measuring oxygen tension in whole blood.
J.appl.Physiol. 11, 365-370 (1957)

THEWS, G.:

Ein Mikroanalyse-Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffdrucke in kleinen Blutproben.

Pflügers Arch.ges.Physiol. 276, 89-98 (1962)

THEWS, G. und K.SCHMIDT:

Analyse der Verteilung von Ventilation und Durchblutung in der funktionell inhomogenen Lunge nach dem Verfahren des "inspiratorischen Sauerstoff-sprunges".

Pflügers Arch.ges.Physiol. 282, 259-275 (1965)

TÖDT, F.:

Elektrochemische Sauerstoffmessungen.

W. de Gruyter u. Co., Berlin, 1958, 5 - 6

VOGEL, H.R. und G.THEWS:

Simultaneous analysis of the uneven distribution of ventilation, perfusion, and O₂ diffusing capacity in the lung.

Bull.Physiol-Pathol.Respirat. 2, 827-835 (1966)

WIESINGER, K.:

Zur polarographischen Bestimmung der Sauerstoffspannung im ungesättigten Blut.

Helv.physiol.pharmacol.Acta 6, C13-C14 (1948)

Meinem Doktorvater, Herrn Priv. -Doz. Dr. O. Harth, danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas, für die anregenden wissenschaftlichen Gespräche und die vielen Hinweise seiner großen experimentellen Erfahrung.

Dem Direktor des Physiologischen Institutes, Herrn Prof. Dr. Dr. G. Thews, schulde ich Dank für viele sehr wertvolle theoretische Erörterungen sowie dafür, daß ich an dem gut ausgerüsteten Institut eine solche Untersuchung durchführen konnte.

Danken möchte ich auch Herrn Dipl. Phys. K. Brodda, der durch lebhaftes Diskussionen aus der Sicht des Physikers mir manche Anregung gegeben hat.

LEBENS LAUF

Am 21. Mai 1936 wurde ich als Sohn des Maurers Paul Guttzeit und seiner Ehefrau Agnes, geb. Reinke, in Kurau Krs. Braunsberg in Ostpreussen geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Braunsberg und in Duisburg wurde ich 1947 Schüler der Knaben-Mittelschule in Duisburg-Beeck. Diese Schule verließ ich 1953 mit dem Zeugnis der mittleren Reife. Dann schloß sich eine dreijährige Lehrzeit bei einer Duisburger Bank an, welche mit der Prüfung des Bankkaufmannes vor der Niederrheinischen Handelskammer Duisburg-Wesel 1956 endete.

Neben der Berufsarbeit bereitete ich mich am Abendgymnasium der Stadt Duisburg von 1956 bis 1960 auf die Reifeprüfung vor und bestand an dieser Schule 1960 das Abitur.

Von 1960 bis zum Wintersemester 1960/61 studierte ich Medizin bis zum Vorphysikum an der Universität Münster/Westf. Den Rest des vorklinischen Studiums bis zum Physikum und den anschließenden Teil des klinischen Studiums absolvierte ich an der Universität Mainz, wo ich auch das medizinische Staatsexamen im Herbst 1966 mit der Gesamtnote "gut" ablegte.

In den ersten 10 Monaten meiner Medizinalassistentenzeit arbeitete ich wissenschaftlich am Physiologischen Institut der Universität Mainz. Gegenwärtig erhalte ich die chirurgische Ausbildung der Pflichtassistentenzeit am Städt. Krankenhaus in Lengerich/Westf.

Seit Februar 1967 bin ich mit der Zahnärztin Roswita Helbig verheiratet.

